



TITLE:

The effect of the confinement in nano-micelles on the liquid crystalline order(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Bono, Shinji

CITATION:

Bono, Shinji. The effect of the confinement in nano-micelles on the liquid crystalline order. 京都大学, 2016, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19482>

RIGHT:

許諾条件により本文は2016-12-31に公開

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	坊野慎治
論文題目	The effect of the confinement in nano-micelles on the liquid crystalline order (液晶秩序に対するナノミセル中への閉じ込めの効果)		
(論文内容の要旨)			
<p>液晶やコロイド懸濁液、界面活性剤などのソフトマターを有限サイズの空間に閉じ込めると、そのサイズ、形状、界面の性質などに依存して、構造、相転移、ダイナミクスに本質的な影響を受ける。本研究では、液晶をミセルと呼ばれる球状の分子集合体の中に閉じ込め、そのサイズを100nm~数1μmの長さで自在に制御できる方法を見出し、有限サイズに閉じ込められた液晶相の物性を研究した。</p> <p>本論文では、液晶をミセルの疎水コア部に導入することで液晶ナノミセルを作成した。液晶ナノミセルは水中に分散しており、そのシェル部は両親媒性高分子により占められている。申請者は、この液晶ナノミセルを用いて3次元的な閉じ込め効果を検証可能な理想的な実験系を構築した。そして、液晶の配向秩序や並進秩序(層秩序)に対する3次元的な閉じ込めの効果を定量的に研究した。さらに閉じ込められた液晶の配向揺らぎや並進拡散のダイナミクスに対する閉じ込めの効果について研究した。</p> <p>本論文の2章においては、ネマチック液晶ナノミセル(N-LCNM)と配向秩序について研究した。まず、LCNMのサイズ、つまり閉じ込めのサイズを制御する方法を確立するため、動的光散乱実験により作成したLCNMの流体力学的半径を見積もった。その結果、液晶の界面活性剤の濃度比の増加に依存して、LCNMの半径が100nmから500nmにわたり連続的に増大することが明らかになった。次に、偏光解消光散乱実験により、ミセル中に3次元的に閉じ込められた液晶のN-等方(Iso)相転移について研究を行った。その結果、閉じ込めサイズの減少にしたがい、N-Iso相転移挙動が1次(不連続)転移な挙動から、外場下での相転移に類似して、相転移点が消滅することが明らかになった。さらに現象論的な自由エネルギーを用いて実験結果を解析し、本閉じ込め効果は、界面による配向効果が支配的であることを明らかにした。また、偏光解消光散乱実験により、ミセル中に閉じ込められた液晶の配向揺らぎの緩和時間と閉じ込めサイズとの関係を研究した。その結果、閉じ込めサイズよりも長い波長の配向揺らぎが抑制され、短波長の速い揺らぎが支配的になることを示した。</p> <p>また、3章においては、層秩序を有するスメクチック液晶(SmA)をコアに導入したSmA-LCNMを作成し、その層秩序について研究を行った。まず、放射光X線回折実験によりミセルコア中に閉じ込められた液晶のSmA-N相転移について研究した。その結果、閉じ込めにより相転移温度は低下するが、N-SmA相転移に関する臨界現象そのものは、影響を受けないことが明らかになった。一方でSmA相を発現している温度で相関長が有限の値に止まり、その長さはミセル直径程度であることがわかった。</p> <p>最後に、ナノミセル中の液晶分子のミクロな運動性に対する層秩序の効果を調べるために、ナノミセル間における液晶分子の混合過程を、光散乱実験及び時分割放射光X線回折実験により研究した。光散乱実験からは、ナノミセル中の配向揺らぎの強度が、N液晶分子混合後の時間経過に従い非常にゆっくり(~1h)と増大すること、また、この緩和時間がN-SmA相転移に向けて急激に加速して速くなることを見出した。さらに時分割放射光X線回折実験から、同様の時間スケールでスメクチック層間隔の収縮が起こっていることがわかり、このスローなダイナミクスが、N液晶分子のSmA-LCNM内部への浸潤が律速過程であることを明らかにした。これらのことから、SmA-LCNM内では、層秩序の存在により層垂直方向の分子の拡散が強く抑制されていることが示され、SmA-LCNM中では、層秩序の秩序度により液晶分子のミクロなダイナミクスが制御できることがわかった。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本博士論文は、配向秩序や層状秩序といったソフトマターの低次元秩序に対して、100nm~数1 μ mの長さで自在に制御された空間への閉じ込め効果の研究である。特に、閉じ込め効果を、構造・揺らぎ・相転移・拡散などマクロからミクロまで、構造だけでなくダイナミクスまでを含めて包括的に研究した点で、高い新規性を有する研究であり、学術的に重要な結果を提示している。

以下に主要な成果について詳述する。

- (1) 液晶ナノミセルのサイズの制御：様々な液晶の界面活性剤に対する濃度比, α でナノミセルを作成し、動的光散乱実験によりその半径を見積もった。その結果、 α が増加するとミセルのサイズが増大することを見出した。さらに、ミセル半径の変化の挙動は、液晶がミセルコア中に単純に膨潤することを仮定したモデルにより良く説明できることを示した。これらの結果は、閉じ込め効果を研究する上で、そのサイズを制御する手法を確立したという点で重要である。
- (2) ネマチック - 等方相転移に対する3次元的な閉じ込めの効果：偏光解消光散乱実験により狭小領域に閉じ込められている液晶の配向秩序を見積もった。その結果、閉じ込めサイズが減少すると、相転移挙動がバルクと同じ1次転移的な挙動から、外場下における相転移挙動に類似して、転移点が消滅することを明らかにした。さらに界面効果を取り入れた現象論的なモデルを用いて解析を行い、界面相互作用が支配的な閉じ込め効果であるとの結論を得た。
- (3) 配向揺らぎに対する閉じ込めの効果：偏光解消光散乱実験により、ミセル中に閉じ込められた液晶の配向揺らぎの緩和時間と閉じ込めサイズとの関係を研究した。その結果、閉じ込めサイズよりも長い波長の配向揺らぎが抑制され、短波長の速い揺らぎが支配的になることを示した。
- (4) スメクチック-ネマチック相転移に対する閉じ込めの効果：放射光X線回折実験により数100nm程度の狭小領域中に閉じ込められた液晶が、層秩序を有していることを示した。さらに層秩序の相関長の温度依存性から、コア中の層秩序は閉じ込めの影響により、相関長がミセル直径程度に抑制されていることを明らかにした。
- (5) 異なる相の液晶ナノミセルの混合過程：ネマチック液晶ナノミセルとスメクチック液晶ナノミセルの混合過程を、光散乱実験で観測したところ、スメクチック液晶ナノミセルからの配向揺らぎに起因した散乱が、非常にゆっくりとしたダイナミクス(~ 1 h)で増大していくことを発見した。またこの緩和時間は、スメクチックナノミセル水溶液の温度が、ネマチック相との相転移温度に近づくにつれ、発散的に加速することを見出した。
- (6) スメクチック液晶ナノミセル中の液晶分子の運動性と層秩序：(5)の混合過程を時分割放射光X線回折実験により研究した結果、上記スローなダイナミクスは、ネマチック液晶分子が、スメクチック液晶ナノミセル中へ浸潤する拡散過程によるものであることが示された。すなわち、液晶ナノミセルのような狭小空間中でも、層秩序は液晶分子の層垂直方向への運動性を強く抑制することが示された。

以上のように、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年12月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。